



特許願 (35)

昭和 50 年 8 月 20 日

特許庁長官殿

1 発明の名称

固体電解質素子用銅電極

2 発明者

住所 大阪府門真市大字門真1006番地
松下電器産業株式会社内
氏名 松 下 正 治
(ほか2名)

3 特許出願人

住所 大阪府門真市大字門真1006番地
名称 (582) 松下電器産業株式会社
代表者 松 下 正 治

4 代理人

〒 571
住所 大阪府門真市大字門真1006番地
松下電器産業株式会社内
氏名 (5971) 弁理士 中 尾 敏 男
(ほか1名)

(連絡先 電話06-20453-3111 特許分室)

5 添付書類の目録

- | | |
|-----------------|-----|
| (1) 明 細 書 | 1 通 |
| (2) 図 面 | 1 通 |
| (3) 発 明 要 約 | 1 通 |
| (4) 特 許 願 書 副 本 | 1 通 |



明 細 書

1. 発明の名称

固体電解質素子用銅電極

2. 特許請求の範囲

ヘロゲン化第一銅と銀アドマンタン化合物のアルカリハライドとの混合加熱生成物およびアマルガム化銅粉を混合成型したことを特徴とする固体電解質素子用銅電極。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、固体電解質を用いる電池、電算計、大容量コンデンサ等の素子の銅電極の分極を小さくしたものである。

銅は、酸性水溶液中で平滑電極としても分極が小さく化学分析的溶解析出を行なうので、電算計として用いる場合でも平滑電極を用いている。

銀電極を中心とする固体電解質素子の場合、金属電極は多孔質電極にしても分極が大きく、また時間による変動が大であった。

例えば一方の電極に金、他方の電極に銅、その間に銀塩固体電解質を介在させ、金電極上に析出

① 日本国特許庁

公開特許公報

① 特開昭 52-25293

④ 公開日 昭 52. (1977) 2.25

② 特願昭 50-101365

② 出願日 昭 50. (1975) 8.20

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号

6843 57

6843 57

⑤ 日本分類

62 A1

59 G3

⑥ Int. Cl²

H01B 1/00

H01H 1/02

した銀が溶解し終った時の電位変動を信号として利用する電算計素子では、水溶液を用いる場合に比べて使用電極範囲が狭いので大きさの異なる素子を何種類も用意せねばならない等の欠点があった

また一方の電極に Ag_2S , Ag_2Se , Ag_2Te のような分極性電極を、他方の電極に銅を用いる電算計素子においても、基準電極を別個に設け、分極性電極のみの電位変動を利用する配慮をしている。

さらに一方の電極に多孔質炭素、他方の電極に銅を用いる二極構造の電気二重層素子によって電算計としたり、エネルギー貯蔵を行なう試みもあるが、使用電流密度を小さくしないと、誤差が大きくなったり、損失が大きくなる欠点があった。

先に一方の電極に活性炭炭のような分極性電極を、他方の電極に銅を、電解質に銅塩系の固体電解質を用いる電気二重層キャパシタが提案されたが、銅電極は銀電極以上に分極が大きくて実用上支障となっていたので、本発明は分極の小さい銅電極を提供しようとするものである。

以下その実施例について詳述する。

固体電解質素子の断面図を示す第1図において、1は銅電極にして、アマルガム化した銅粉と固体電解質の混合物とを成型したものである。固体電解質としては、ヘロゲン化第一銅〔たゞしCuX, XはCl, Br, I〕に、分子式 $RX \cdot (CH_2)_6N_4$ または $(RX)_2(CH_2)_6N_4$ 〔たゞしRは CH_3 , C_2H_5 , Hなど、XはCuXのXと同じ〕で示される複アドマンタン化合物のアルカリハライドを混合し、ついて加熱して得た銅イオン伝導性固体電解質を用いた。

2は集電板として作用する銅網で、銅電極1を仮成型した上に載せ、本成型によって圧着している。3はリード体で、集電板2上にヘンダ、銀ペーストなどにより電気的に接続されている。4は固体電解質、5は銅電極1の対極をなす電極で、素子が電池の場合は、 PbI_2 , PbO_2 , MnO_2 などの正極活性物質と固体電解質との混合成型物を、電量計の場合は白金、金のような不活性金属板を、電気二重層キャパシターの場合は、活性炭のような表面積の大きい不活性電極材料と固体電解質との混

合成型物を夫々用いる。6は電極反応を起さない金属からなる集電容器で、電極5を収納している。7は対極リード体で集電容器6にヘンダ、銀ペースト等により電気的に接続されている。8は銅電極1、固体電解質4、電極5などの素子本体を収納した外装ケースで、素子本体との間には絶縁用樹脂であるエポキシ系樹脂が充填されている。

上記素子を作るには次のようにする。

円筒型押型の中に、集電容器6を挿入し、この容器6内に電極5を構成する物質すなわち対極物質と固体電解質との混合粉末を入れて50 $\frac{kg}{cm^2}$ の圧力で仮プレスし、ついで固体電解質4を構成する物質粉末を充填して仮プレスする。さらにその上にアマルガム化銅粉と固体電解質との混合粉末を充填して仮プレスし、その上に約20 \frac{mm} の銅ネットを載置し、4t $\frac{kg}{cm^2}$ の圧力でホットプレスを3分間行つて成型体とする。この成型体になりード体3、7を取付けて素子本体となし、外装ケース8に挿入し、絶縁用樹脂9で包む。

銅電極1における銅粉のアマルガム化を見ると

第2図に示す通りで、水銀を5モル多程度添加すると分極が著しく小さく経時変化も少なくなる。なお銅電極1中の固体電解質の含量は10重量多、銅電極1の重量は1.5g、固体電解質4の重量は1.5g、電極5は活性炭10重量多の混合物4gとし、1mAの電流で陽極化し分極の変化を測定した。また曲線Aはアマルガム化しない場合、すなわち水銀無、Bは水銀量2.5モル多、Cは水銀量5モル多、Dは水銀量10モル多、Eは水銀量20モル多の場合をそれぞれ示す。

次に銅電極1中の固体電解質の含量の影響を見ると第3図に示す通りで銅電極1中に10重量多程度の電解質を添加すると分極が最も小さくなる。なお銅は5モル多の水銀によりアマルガム化し、他の条件は上述の場合と同じである。また曲線Fは電解質含量0、Gは電解質含量5重量多、Hは電解質含量10重量多、Iは電解質含量20重量多、Jは電解質含量30重量多の場合をそれぞれ示す。

さらに銅電極1の重量と分極との関係をみると

第4図に示す通りで、1.5g以上では変化がないが、多孔質極で重量の大きい方が分極を小さくする上では望ましい。

なお曲線Kは銅ネットのみ、Lは銅電極1の重量0.5g、Mは重量1.0g、Nは重量1.5g、Oは重量2.0gの場合をそれぞれ示す。

したがって、銅イオン伝導性固体電解質を用いる電池、電量計、電気二重層キャパシターなどの銅電極として、5モル多程度の水銀を添加してアマルガム化した銅粉に、固体電解質を10重量多程度混合して成型した多孔質体を用いることにより放電分極を小さくし、その結果電池の場合は電圧を高くし、キャパシターの場合はその損失を小さくし、また銅電極による電位変化を無視できるようになすことができる。

以上のように本発明は、ヘロゲン化第一銅と複アドマンタン化合物のアルカリハライドとの混合加熱生成物およびアマルガム化銅粉を混合成型したことにより分極を小さくした工業的価値の大きなものである。

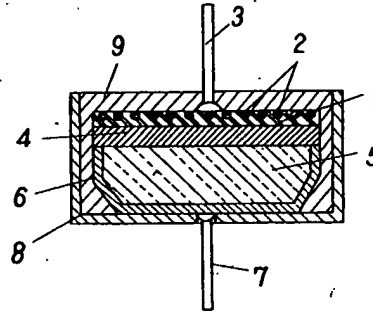
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例における銅電極を用いた固体電解質素子の断面図、第2図は銅電極中の水銀量と放電分極との関係線図、第3図は銅電極中の固体電解質量と放電分極との関係線図、第4図は銅電極重量と放電分極との関係線図である。

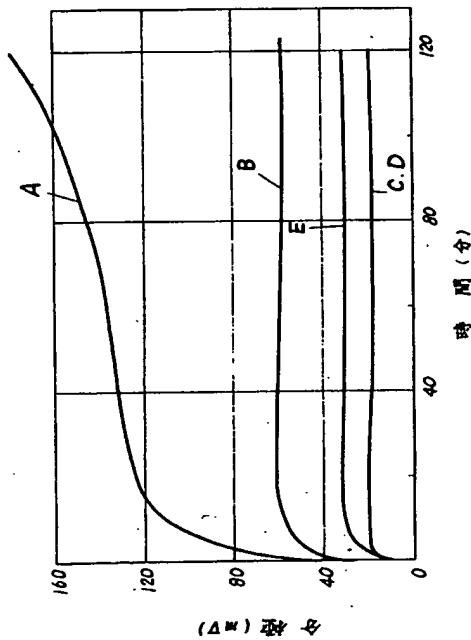
1 銅電極。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

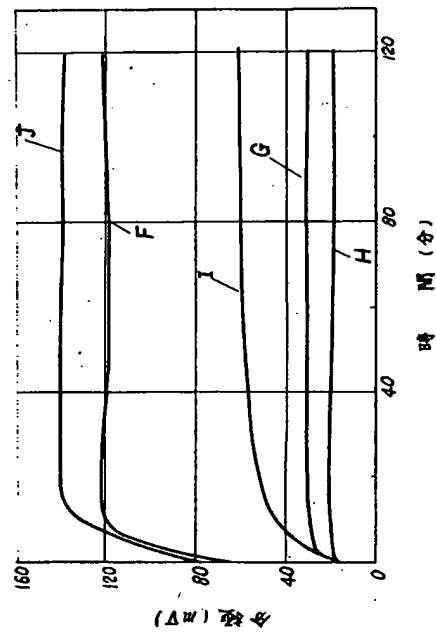
第 1 図



第 2 図



第 3 図



6 前記以外の発明者および代理人

(1) 発明者

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地
 氏 名 松下電器産業株式会社内
 住 所 同 所
 氏 名 三 浦 重 孝 人

(2) 代理人

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地
 氏 名 松下電器産業株式会社内
 (6152) 弁理士 栗 野 重 孝



第 4 図

